



#3

REC'D 11 JUL 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 32 789.0

Anmeldetag: 18. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Vinnolit Technologie GmbH & Co KG Werk Gendorf,
Burgkirchen/DE

Bezeichnung: Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett
und Verfahren hierfür

IPC: B 01 J 8/24

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hoiß

Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett und Verfahren hierfür

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett, sowie einen Fließbettreaktor, enthaltend eine solche Vorrichtung zur Gaseinleitung. Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan mittels eines erfindungsgemäßen Fließbettreaktors.

Fließbettreaktoren umfassen üblicherweise eine Schüttung eines feinkörnigen Feststoffs, der für die durchzuführende Reaktion gewöhnlich als Katalysator wirkt. Die Stoffe, die in dem Reaktor zur Reaktion gebracht werden, sind in den allermeisten Fällen Gase, genauso wie die Reaktionsprodukte, die den Reaktor am Kopf verlassen. Das Einleiten und Mischen der Reaktanden geschieht im unteren Teil des Reaktors, insbesondere oberhalb und/oder unterhalb des Fließbetts. Eine wichtige Rolle für die optimale Gestaltung der Reaktion spielen hierbei Gaseinleitungs- und Verteilungssysteme, mit denen die Reaktanden gemischt und mit dem Katalysator in Kontakt gebracht werden. Das Fließbett wird durch die eingeleiteten Gase bzw. durch Inertgase in einem Schwebezustand gehalten und besitzt dadurch flüssigkeitsähnlichen Charakter. Dies erleichtert bei exothermen Reaktionen die Abführung der Reaktionswärme an Kühlmedien, die z.B. in hierfür besonders geeigneten Einbauten, wie Rohrleitungen, im Reaktor zirkulieren. Andererseits können endotherme Reaktionen durch spezielle Beheizungsrichtungen unterstützt werden, wofür beispielsweise Heizpaneelen eingesetzt werden.

Nachdem die gasförmigen Reaktanden durch das Fließbett geleitet wurden, führt der das Fließbett verlassende Gasstrom Fließbettpartikel mit sich, die aus ökonomischen und ökologischen Gründen abgeschieden und dem Fließbett wieder zugeführt werden müssen. Geeignete Vorrichtungen zum Rückhalten der Fließbettpartikel sind beispielsweise Fliehkraftabscheider und Filter. Trotzdem gelingt es in den meisten Fällen nicht, sämtliche Fließbettpartikel abzuscheiden, wobei insbesondere feinkörnige Partikel (z. B. Katalysatorstaub) verloren gehen. Der mit dem Verlust von Fließbettpartikeln einher gehende Katalysatorverlust stellt daher eine erhebliche wirtschaftliche Beeinträchtigung dar. Darüber hinaus haben Katalysatoren oftmals toxische Eigenschaften oder sie schädigen die Umwelt, so dass ihre Abtrennung und Isolierung von den Reaktionsprodukten einen erheblichen Aufwand verursachen kann.

Aus oben genannten Gründen folgt, dass es vorteilhaft ist, die Bildung feinkörniger Partikel so umfassend als möglich zu unterbinden.

Es ist bekannt, daß die Bildung feinkörniger Partikel hauptsächlich auf Mahl- und Reibvorgängen innerhalb des Fließbetts, an den Kühlrohren und der Reaktorwand beruht, oder durch die Gaseinleitung bedingt ist. Einer vermehrten Bildung feinkörniger Partikel kann beispielsweise dadurch begegnet werden, dass die Fließbettpartikel eine gewisse Abriebfestigkeit haben. Bei einem auf ein Trägermaterial aufgebrachten Katalysator wird Abriebfestigkeit im wesentlichen durch das Trägermaterial bestimmt ist. Die Verwendung von abriebfesten (harten) Fließbettpartikeln führt andererseits jedoch auch zu einem ver-

stärkten Verschleiß an Kühlrohren und Gaseinleitungsrohren zur Gaseinleitung in den Reaktor. Infolgedessen werden hierdurch hohe Reparaturkosten und reparaturbedingte Produktionsausfälle wahrscheinlich.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zur verbesserten Gaseinleitung in Fließbettreaktoren anzugeben, bei welcher mit einem möglichst geringen Aufwand insbesondere die durch Zermahlung des Katalysators und Austrag mit den Gasströmen bedingten Katalysatorverluste verringert werden können.

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett mit mindestens einem unterhalb und/oder oberhalb des Fließbetts befindlichen Gaseinleitungsrohr (2, 3) gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gaseinleitungsrohr (2, 3) vor und/oder an seiner Mündung Gasverwirbelungsmittel aufweist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben. Insbesondere kann das Fließbett in einem Fließbettreaktor, bevorzugt in einem vertikalen Fließbettreaktor vorliegen. Dabei kann der Mantel des Reaktors als drucktragender Mantel zum Aufnehmen von dem Gas bzw. den Gasen und zumindest einem darin befindlichen Fließbett aus teilchenförmigen Feststoffen ausgebildet sein.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Einleiten von Gas ist hierbei dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Gaseinleitungsrohre eine Verwirbelung des transportierten Gasstroms bewirken.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Zermahlung des Katalysators durch eine einfache Modifikation der üblicherweise verwendeten Gaseinleitungsrohre, durch welche der in den Gaseinleitungsrohren transportierte Gasstrom verwirbelt wird, drastisch verringert werden kann. Eine solche Verwirbelung des Gasstroms hat vermutlich zur Folge, dass sich das Geschwindigkeitsprofil des aus dem Gaseinleitungsrohr austretenden Gasstroms zugunsten eines Anstiegs des Volumenstroms in Rohrwandnähe ändert. Beispielsweise treten die verwirbelten Gasströme mit einem über den Gaseinleitungsrohrquerschnitt annähernd konstanten Geschwindigkeitsprofil aus den Gaseinleitungsrohren aus.

Falls die Gaseinleitungsrohre unterhalb des Fließbetts angeordnet sind, wird durch die Verwirbelung des Gasstroms und die dadurch bedingte Modifizierung des Geschwindigkeitsprofils des Volumenstroms weitgehend oder vollständig verhindert, dass Fließbettpartikel an den Rändern des/der Gaseinleitungsrohre in diese hineinfallen und dort unter Bildung feinkörniger Partikel, welche aus dem Reaktor ausgetragen werden können, zermahlen werden. In vorteilhafter Weise kann also eine Verminderung der Staubaustrags erreicht werden.

Falls die Gaseinleitungsrohre oberhalb des Fließbetts angeordnet sind, hat sich gezeigt, dass auch in diesem Fall die Staubbildung und der Staubaustrag vermindert werden. Insbesondere kann dadurch auch eine Verminderung des Verschleißes an Gas- und Kühlrohren erzielt werden. Hierfür ist die Ursache vermutlich darin zu finden, dass die Gasblasen beim Ausströmen des Gasstroms nicht unmittelbar nach oben gelenkt werden.

Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird eine Verwirbelung des in den Gaseinleitungsrohren transportierten Gasstroms dadurch bewirkt, dass die Gasverwirbelungsmittel - insbesondere an ihrem austrittseitigen Ende - eine Verengung oder Erweiterung des Rohrlumens bilden. Diese Verengung kann beispielsweise in Form einer zumindest teilweise auf dem Innenumfang des Gaseinleitungsrohrs angeordneten z.B. ringförmigen Wulst vorliegen. Gleichermaßen kann die Verengung oder Erweiterung des Rohrlumens in Form eines auf dem Innenumfang angeordneten Gewindes vorliegen. Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn die Verengung mit wenigstens einer Kante, insbesondere einer scharfen Kante, versehen wird, weil hierdurch die Verwirbelung des Gasstroms begünstigt wird. Ferner oder zusätzlich können die Gasverwirbelungsmittel mindestens ein Sieb und/oder mindestens ein Turbulenzgitter und/oder mindestens eine Lochblende aufweisen. Die Gasverwirbelungsmittel können an der Mündung des oder der Gaseinleitungsrohre und/oder in Strömungsrichtung vor der Mündung des oder der Gaseinleitungsrohre angeordnet sein.

Die Erfindung wird nun anhand der Beschreibung eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei Bezug auf die beigefügten Zeichnungen genommen wird.

Fig. 1 zeigt eine schematische Ansicht eines Fließbettreaktors mit herkömmlichen Gaseinleitungsrohren zum Einleiten von Gasströmen in das Fließbett;

Fig. 2 zeigt eine schematische Ansicht eines Fließbettreaktors mit Gaseinleitungsrohren zum Einleiten von

Gasströmen in das Fließbett gemäß vorliegender Erfindung.

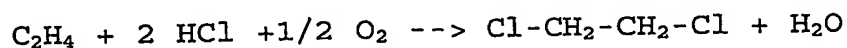
Zunächst sei Fig. 1 betrachtet. Fig. 1 zeigt einen Fließbettreaktor mit einer druckfesten Hülle 1, einem Fließbett 4 und einer darin befindlichen Vorrichtung zum Einleiten von Gas in den Reaktor. Die Vorrichtung zum Einleiten von Gas umfasst eine oberhalb des Fließbetts 4 angeordnete Mehrzahl von Gaseinleitungsrohren 3 zum Einleiten von Gasströmen von oben her in das Fließbett 4, sowie eine unterhalb des Fließbetts 4 angeordnete Mehrzahl von Gaseinleitungsrohren 2, zum Einleiten von Gasströmen von unten her in das Fließbett 4. Wie in den beiden vergrößerten Darstellungen der oberhalb und unterhalb des Fließbetts 4 angeordneten Gaseinleitungsrohre schematisch dargestellt ist, stellt sich bei den im Stand der Technik üblichen Gaseinleitungsrohren über die Rohrquerschnittsfläche ein im wesentlichen parabolisches Geschwindigkeitsprofil des Gasstroms ein. Der in Fig. 1 dargestellte Reaktor weist einen Durchmesser von 28 cm und eine Höhe von 2,3 m auf.

Im weiteren sei Fig. 2 betrachtet. Fig. 2 zeigt einen Fließbettreaktor mit Gaseinleitungsrohren zum Einleiten von Gasströmen gemäß vorliegender Erfindung, wobei ein Unterschied zu dem in Fig. 1 dargestellten Reaktor darin zu sehen ist, dass die Gaseinleitungsrohre der Vorrichtung zum Einleiten von Gasströmen von Fig. 2 erfindungsgemäß zur Verwirbelung des Gasstroms mit einer Verengung des Rohrlumens versehen sind. Die Gaseinleitungsrohre 2, 3 weisen zu diesem Zweck eine an ihrem austrittsseitigen Ende auf dem Innenumfang angeordnete ringförmige Wulst 6 auf. Wie in den beiden vergrößerten Darstellungen der oberhalb und unterhalb des Fließbetts 4 ange-

ordneten Gaseinleitungsrohre schematisch dargestellt ist, wird durch die ringförmige Wulst 6 eine Abflachung des bei den Rohren im Stand der Technik bekannten parabolischen Geschwindigkeitsprofils zugunsten einer Zunahme der Gasstromgeschwindigkeit in der Nähe des Rohrrandes erreicht. Insbesondere ist das Geschwindigkeitsprofil des aus einem Gaseinleitungsrohr austretenden Gasstroms über den Querschnitt des Gaseinleitungsrohrs im wesentlichen konstant.

Der Fließbettreaktor von Fig. 2 ist insbesondere zur Oxichlorierung von Ethen besonders geeignet, welche nun beispielhaft beschrieben werden soll.

Unter Oxichlorierung versteht man generell die Umsetzung eines Alkens - hier Ethen - mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas wie Luft, unter Bildung eines gesättigten chlorierten Alkans - hier 1,2-Dichlorethan, im folgenden "EDC" genannt, nach der Gleichung:



Für diese Reaktion wird z.B. ein Katalysator in Form von auf Aluminiumoxidpartikel aufgebrachtem Kupfer(II)chlorid verwendet. Die Katalysatorteilchen haben z.B. einen mittleren Korndurchmesser von etwa 50 μm , mit einem Kornbereich von 20 - 120 μm . Die Teilchendichte beträgt ungefähr 1600 kg/m³. Die Katalysatorteilchen bilden durch die Anströmung mit Kreisgas und Reaktionsgas ein Fließbett.

In den erfindungsgemäßen Fließbettreaktor von Fig. 2 werden die auf 150°C aufgewärmten Reaktanden gasförmig eingeleitet.

Hierbei strömt eine Mischung aus 63 Nm³/h Chlorwasserstoff und 17 Nm³/h Sauerstoff durch die oberhalb des Fließbetts 4 angeordneten Gaseinleitungsrohre 3 in das Katalysatorfließbett 4. Eine Mischung aus 32 Nm³/h Ethen und 60 Nm³/h Kreisgas strömt von unten durch die Gaseinleitungsrohre 2 mit einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 4,7 bar in das Katalysatorfließbett 4. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in den Gaseinleitungsrohren 2 beträgt 1,3 m/s, in den Gaseinleitungsrohren 3 beträgt diese 1,0 m/s.

Im unteren Teil des Fließbetts 4 werden die über den Reaktorquerschnitt verteilten Reaktanden in der sogenannten Mischzone gemischt und reagieren exotherm am Katalysator. Die dabei auftretende Reaktionswärme von 238,5 KJ/mol wird über Kühlrohre (nicht gezeigt) an einen Wärmeträger abgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt 232°C, bei einem Reaktionsdruck von 4,2 bar.

Wie Messungen der Menge der Fließbettartikel vor und nach der Umsetzung ergeben haben, beträgt der Verlust an Katalysator durch Zermahlen und Austrag von Katalysatorpartikel durch abströmendes Gas pro t EDC ungefähr 7,6 g.

Vergleichsbeispiel

Zum Vergleich wird die Oxichlorierung von Ethen zu EDC bei ansonsten gleichen Bedingungen in dem herkömmlichen Fließbettreaktor von Fig. 1 durchgeführt. Wie Messungen der Menge der Fließbettartikel ergeben haben, beträgt der Verlust an Katalysator pro t EDC ungefähr 48 g, also ca. die 7-fache Menge des Verlusts wie bei einem Fließbettreaktor gemäß vorliegender Erfindung.

Ansprüche

1. Vorrichtung zum Einleiten von Gas in ein Fließbett mit mindestens einem unterhalb und/oder oberhalb des Fließbetts befindlichen Gaseinleitungsrohr (2, 3), dadurch gekennzeichnet, daß das Gaseinleitungsrohr (2, 3) vor und/oder an seiner Mündung Gasverwirbelungsmittel aufweist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasverwirbelungsmittel mindestens eine Verengung oder Erweiterung des Rohrlumens bilden.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verengung wenigstens eine Kante aufweist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasverwirbelungsmittel zumindest teilweise aus einem Gewinde bestehen.
5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasverwirbelungsmittel mindestens eine Wulst (6) aufweisen.
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasverwirbelungsmittel mindestens ein Sieb, mindestens ein Turbulenzgitter und/oder mindestens eine Lochblende aufweisen.
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gaseinleitungsrohr ein über

den Rohrquerschnitt im wesentlichen konstantes Geschwindigkeitsprofil erzeugenden Gasverwirbelungsmittel aufweist.

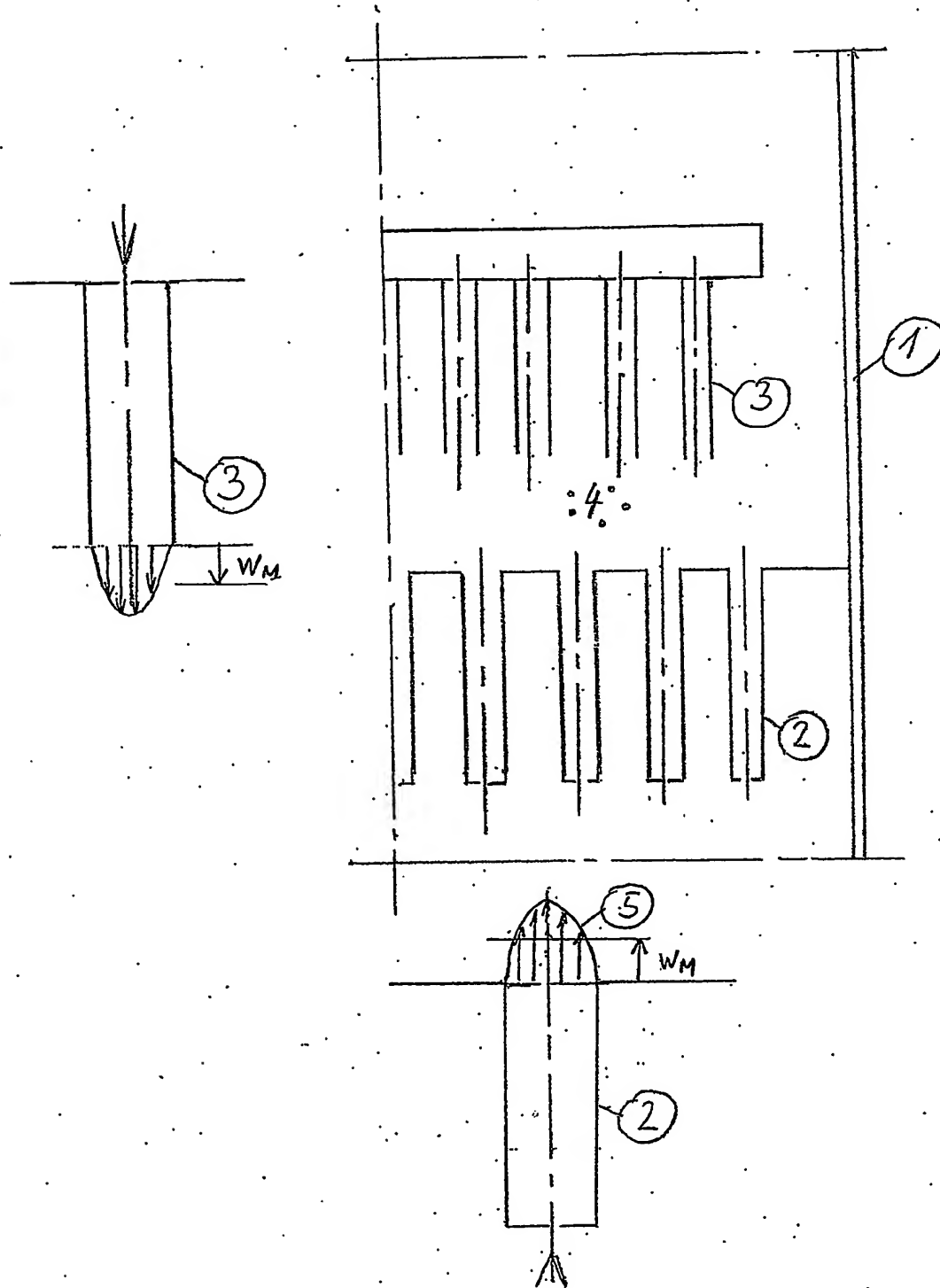
8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas Ethen, Sauerstoff und/oder Chlorwasserstoff umfaßt.
9. Fließbettreaktor, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche ausgestattet ist.
10. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan mittels eines Fließbettreaktors, welcher mit einer Vorrichtung zum Einleiten von Gas nach einem der vorhergehenden Ansprüche versehen ist, bei welchem Verfahren Ethen, Sauerstoff und/oder Chlorwasserstoff in ein einen Katalysator aufweisendes Fließbett eingeleitet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei den unterhalb des Fließbetts (4) angeordneten Gaseinleitungsrohren (2) der Gasstrom mit einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit im Bereich von 0,5 bis 10 m/s austritt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei den unterhalb des Fließbetts (4) angeordneten Gaseinleitungsrohren (2) der Gasstrom mit einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit im Bereich von 3 bis 6 m/s austritt.

13. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass bei den oberhalb des Fließbetts (4) angeordneten Gaseinleitungsrohren (3) der Gasstrom mit einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit im Bereich von 0,7 bis 10 m/s austritt.
14. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass bei den oberhalb des Fließbetts (4) angeordneten Gaseinleitungsrohren (3) der Gasstrom mit einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit im Bereich von 2 bis 5 m/s austritt.

Zusammenfassung

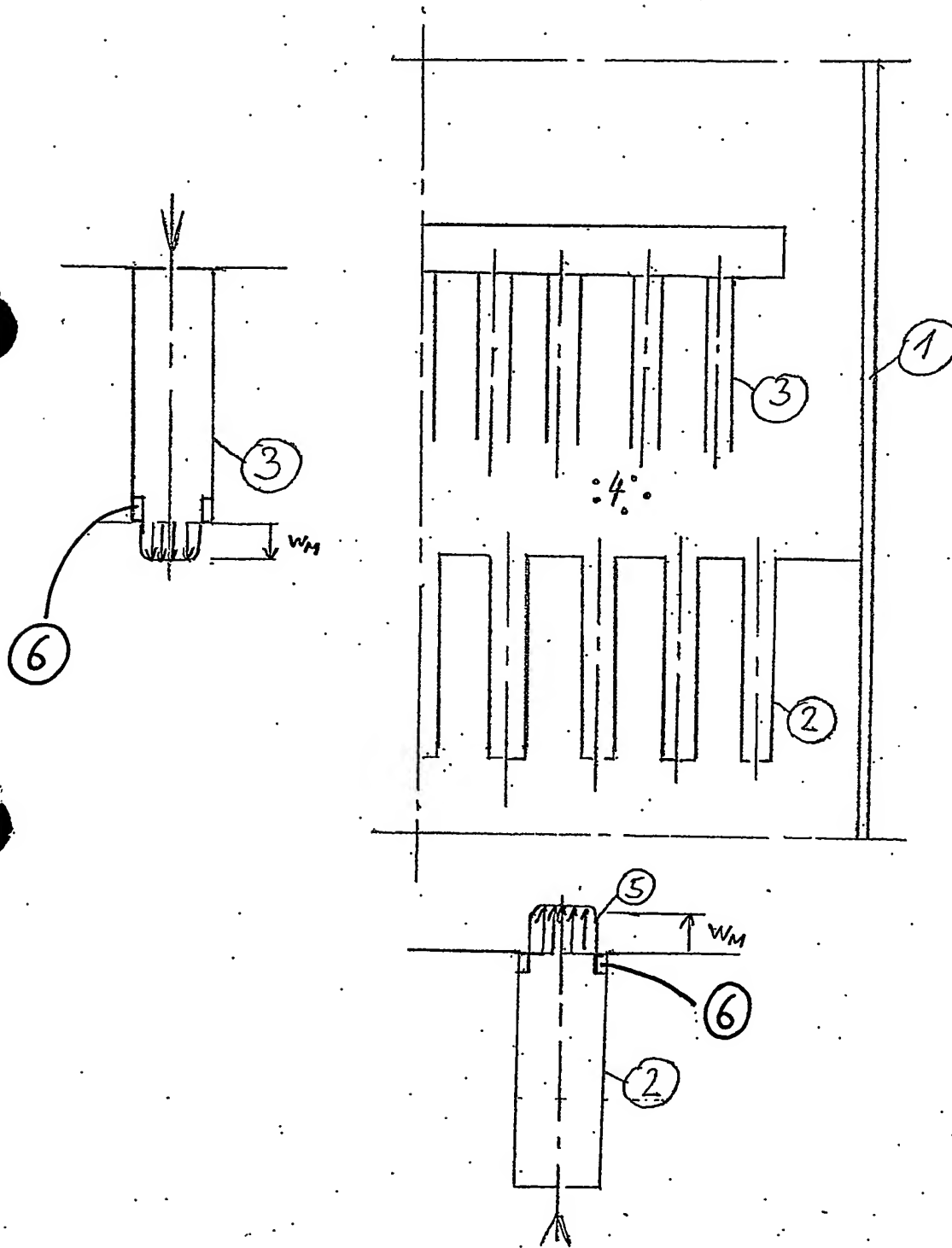
Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Einleiten von Gas in einen Fließbettreaktor mit mindestens einem unterhalb und/oder oberhalb des Fließbetts befindlichen Gaseinleitungsrohr (2, 3) zum Einleiten von Gas in das Fließbett, dadurch gekennzeichnet, daß das Gaseinleitungsrohr (2, 3) vor und/oder an seiner Mündung Gasverwirbelungsmittel aufweist.

FIGUR 4



Best Available Copy

FIGUR. II



Best Available Copy